

## ステンレス鋼(SUS304)のTiN被覆による耐食性の向上

キーワード：イオンプレーティング、TiN皮膜、耐食性、ステンレス鋼

### 概要

TiN被覆に代表されるコーティング処理は、主に材料の耐摩耗性や摺動特性の向上を目的としているが、最近では材料の耐食性を向上させる目的でも適用されつつある。ただ、コーティング皮膜には一般に母材にまで達する微小な貫通欠陥が存在するため、十分な耐食性が得られない場合が多いと言われている。すなわち、コーティング処理材の耐食性は皮膜の腐食環境に対する遮断性に大きく依存していると言える。

現在、HCD イオンプレーティング法により SUS304 基板上に形成したTiN皮膜の環境遮断性について、各プロセスパラメータの影響、ならびに環境遮断性に影響を及ぼす因子の究明に関して研究を進めている。ここでは、これまでに得られた結果について報告する。

### 環境遮断性の評価

環境遮断性は臨界不動態化電流密度(CPCD)法<sup>1)</sup>により評価した。測定条件を表1に示す。この方法は、基材金属が活性態 - 不動態遷移特性を示す場合、その臨界不動態化電流密度(以下  $i_{crit}$ )が金属の露出面積に比例して変化することを利用している。図1に膜厚が異なる試料について、表1の条件で測定したアノード分極曲線を示す。SUS304鋼の  $i_{crit}$  はTiN被覆によって低下し、その値は膜厚の増加とともに減少している。すなわち、皮膜が厚くなるほど環境遮断性が良くなるのがわかる。

表1 CPCD法の測定条件

電解液	0.5kmol/m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0.5kmol/m <sup>3</sup> KSCN
脱気	N <sub>2</sub> (250ml/min)
試験温度	25
測定面積	1cm <sup>2</sup>
対極	Pt (101000.5 <sup>t</sup> mm)
参照電極	Ag/AgCl, 3.33kmol/m <sup>3</sup> KCl
電位走査範囲	-450 +400mV
電位走査速度	0.38mV/s

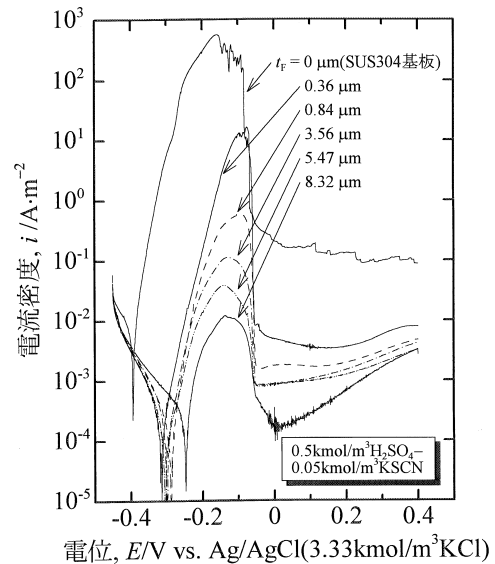


図1 TiN被覆 SUS304 鋼のアノード分極曲線

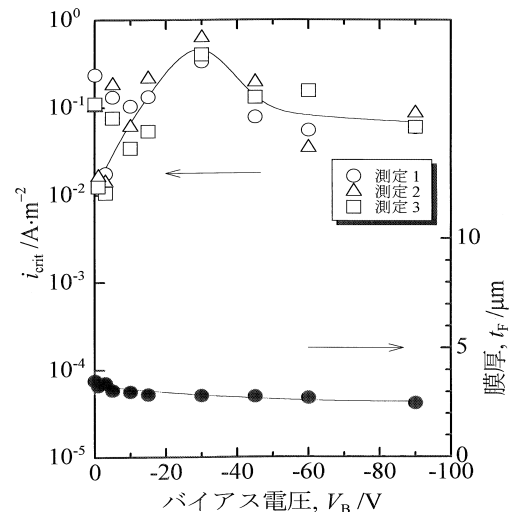


図2 バイアス電圧に対する  $i_{crit}$  の変化

### 環境遮断性に及ぼす成膜条件の影響

一例として、図2にバイアス電圧に対する  $i_{crit}$  の変化を示す。皮膜の環境遮断性は -30V 付近より低電圧側、高電圧側の双方で良くなるのがわかる。図3にバイアス電圧0Vおよび-30Vで形成した皮膜の破断面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を示す。0V被覆膜の堆積状態は明瞭な柱状晶構造を呈しているが、-30Vでは緻密な構造と

なっている。柱状晶間には欠陥や隙間が多く存在することが知られているが、これらが皮膜の貫通欠陥になりうるとした報告<sup>2)</sup>がある。その場合、貫通欠陥の数は柱状晶構造を示す皮膜ほど多いと考えられるが、CPCD法による結果では一見緻密な皮膜の方が環境遮断性が悪いことを示している。

### 貫通欠陥の正体

被覆処理開始時の基板温度(被覆温度)を変化させた場合、皮膜の環境遮断性は被覆温度の上昇とともに良くなった。図4に被覆温度330K、503Kおよび707Kで形成した皮膜の表面のSEM写真を示す。皮膜には直径数mm程度のマクロ欠陥が発生しており、その数は被覆温度の上昇とともに減少している。すなわち、皮膜の環境遮断性はむしろこれらマクロ欠陥に大きく依存していると考えられる。

### 圧縮応力によるマクロ欠陥の発生

イオンプレーティング法により形成した化合物皮膜には一般にかなり大きな圧縮応力が存在する。皮膜の残留応力について調べたところ、圧縮応力が大きい皮膜ほど環境遮断性が悪い傾向が認められた。例えば、皮膜に大きな圧縮応力が存在している場合、部分的に密着力の弱い箇所が剥離し、マクロ欠陥となることが考えられる。本実験で得られた皮膜の中で最も環境遮断性に優れていた皮膜の残留応力は、形成した皮膜の中で最も低い応力値(-0.65GPa)であった。また、応力発生に関わる因子については既に明らかにしているが、応力制御処理を適用したTiN被覆SUS304鋼の耐食性は、高温高圧腐食試験において通常処理より良好な結果を示した。

### 文献

- 1) 杉本克久：第95回腐食防食シンポジウム資料，社団法人腐食防食協会，1993，p.1
- 2) 山本兼司ら：気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化，社団法人日本鉄鋼協会，1995，p.123

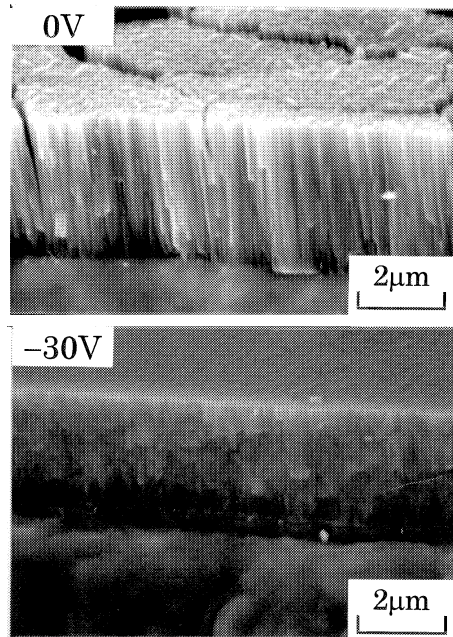


図3 バイアス電圧による皮膜の堆積状態の変化

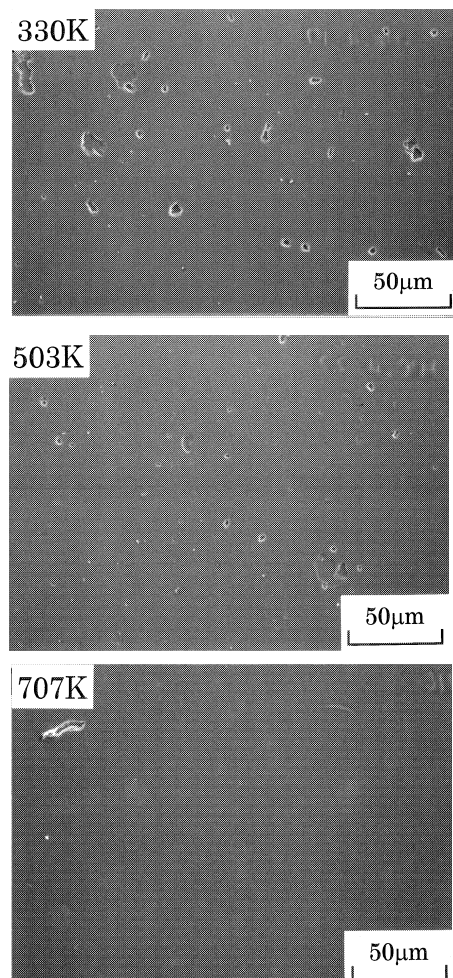


図4 被覆温度による皮膜表面形態の変化